

# FORMING METHOD OF FINE PATTERN AND MANUFACTURE OF SEMICONDUCTOR DEVICE

Publication number: JP2001060583 (A)

Publication date: 2001-03-06

Inventor(s): OKABE ICHIRO

Applicant(s): SEMICONDUCTOR LEADING EDGE TEC

Classification:

- international: H01L21/302; G03F7/039; G03F7/40; H01L21/027; H01L21/3065; G03F7/039; G03F7/40; H01L21/02; (IPC1-7): H01L21/3065; G03F7/039; G03F7/40; H01L21/027

- European:

Application number: JP19990236100 19990823

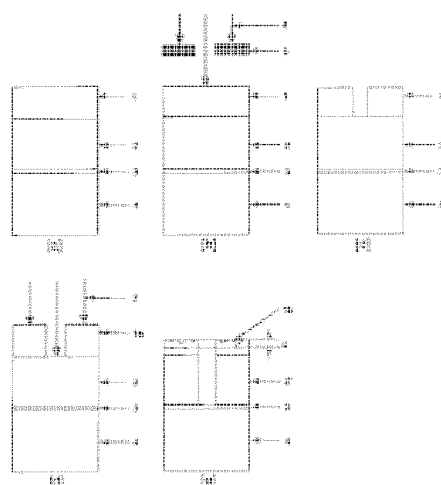
Priority number(s): JP19990236100 19990823

Also published as:

JP3293803 (B2)

## Abstract of JP 2001060583 (A)

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To prevent the etching rate of a resist pattern having an adamantane skeleton from increasing locally in a fine pattern formation method which includes the treatment method of the resist pattern. **SOLUTION:** Chemically amplified type photoresist 1 is formed on a foundation substrate, where the chemically amplified type photoresist uses a polymer of acrylic acid ester, having adamantane skeleton or  $\alpha$ -substituted acrylic acid ester at an ester part, or the copolymer of their ester types as a main constituent (figure (a)). A master pattern is transferred to a photoresist 1a by a photochemical process (figures (b) and (c)). A chemical active ray 7 is applied to the photoresist 1a for forming the photoresist 1a, where the concentration of C=O group is decreased (figure (d)). The photoresist 1a is used as a mask for etching, thus forming a fine pattern on the foundation substrate.



Data supplied from the esp@cenet database — Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号  
特開2001-60583  
(P2001-60583A)

(43) 公開日 平成13年3月6日 (2001.3.6)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テーマコード <sup>*</sup> (参考)
H 0 1 L 21/3065		H 0 1 L 21/302	H 2 H 0 2 j
G 0 3 F 7/039	6 0 1	G 0 3 F 7/039	6 0 1 2 H 0 9 6
7/40	5 2 1	7/40	5 2 1 5 F 0 0 4
H 0 1 L 21/027		H 0 1 L 21/30	5 0 2 R 5 F 0 4 6
			5 7 0

審査請求 有 請求項の数 7 O L (全 10 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平11-236100

(22) 出願日 平成11年8月23日 (1999.8.23)

(71) 出願人 597114926

株式会社半導体先端テクノロジーズ  
神奈川県横浜市戸塚区吉田町292番地

(72) 発明者 岡部 一朗

神奈川県横浜市戸塚区吉田町292番地 株  
式会社半導体先端テクノロジーズ内

(74) 代理人 100082175

弁理士 高田 守 (外2名)

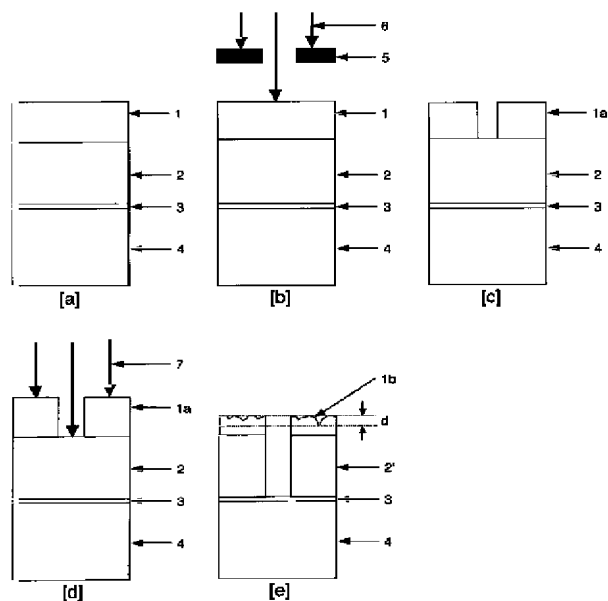
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 微細パターンの形成方法および半導体装置の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 本発明はレジストパターンの新規な処理方法を含む微細パターン形成方法に関し、アダマンタン骨格を有するレジストパターンのエッチングレートが局所的に大きくなるのを防止することを目的とする。

【解決手段】 エステル部にアダマンタン骨格を有するアクリル酸エステルまたは $\alpha$ 置換アクリル酸エステルの重合体、あるいはそれらのエステル類の共重合体を主成分とする化学増幅型フォトリソグスト1を下地基板上に形成する (図2 (a))。写真製版によりフォトリソグスト1 aにマスクパターンを転写する (図2 (b) および図2 (c))。フォトリソグスト1 aに化学活性線7を照射してC=O基の濃度を下げたフォトリソグスト1 aを形成する (図2 (d))。フォトリソグスト1 aをマスクとしてエッチングを行うことで下地基板に微細パターンを形成する (図2 (e))。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 所望パターンにパターンニングされたフォトレジストをマスクとして微細パターンを形成する方法であって、

エステル部にアダマンタン骨格を有するアクリル酸エステルまたは $\alpha$ 置換アクリル酸エステルの重合体、あるいはそれらのエステル類の共重合体を主成分とする化学増幅型フォトレジストを下地基板上に形成する工程と、写真製版により、前記フォトレジストにマスクパターンを転写する工程と、

前記フォトレジストに含まれる炭素と酸素の結合基の少なくとも一部を除去する工程と、を含むことを特徴とする微細パターンの形成方法。

【請求項2】 フォトレジストから前記結合基を除去する工程では、フォトレジストに含まれる結合基の70%以上が除去されることを特徴とする請求項1に記載の微細パターンの形成方法。

【請求項3】 フォトレジストから前記結合基を除去する工程は、フォトレジストに対して電子線を照射する工程を含むことを特徴とする請求項1または2に記載の微細パターンの形成方法。

【請求項4】 前記電子線は、3kV以上の加速電圧で、かつ、 $500\mu\text{C}/\text{cm}^2$ 以上の照射量で前記フォトレジストに照射されることを特徴とする請求項3に記載の微細パターンの形成方法。

【請求項5】 前記フォトレジストから前記結合基が除去された後に、そのフォトレジストをマスクとして前記下地基板をフッ素を含むガスを用いてエッチングする工程を含むことを特徴とする請求項1乃至4の何れか1項に記載の微細パターンの形成方法。

【請求項6】 請求項1乃至4の何れか1項に記載の方法を用いて半導体基板上にレジストパターンを形成する工程と、

そのレジストパターンをマスクとして前記半導体基板をエッチングすることで半導体装置の構成要素となる微細パターンを形成する工程と、

を含むことを特徴とする半導体装置の製造方法。

【請求項7】 請求項1乃至4の何れか1項に記載の方法を用いて半導体基板上にレジストパターンを形成する工程と、

そのレジストパターンをマスクとして前記半導体基板にイオンを注入することで半導体装置の構成要素となる微細パターンを形成する工程と、

を含むことを特徴とする半導体装置の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、微細パターンの形成方法および半導体装置の製造方法に係り、特に、レジストパターンの新規な処理方法を含む微細パターン形成方法、およびその形成方法を用いた半導体装置の製造方

法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】LSI等の回路パターンを形成する工程では、縮小投影露光法が広く用いられている。近年、露光法において、露光光の短波長化による解像度の向上が進みつつある。従来から広く用いられてきたKrFエキシマレーザ（波長248nm）に代わってArFエキシマレーザ（波長193nm）を用いることによって、0.1 $\mu\text{m}$ レベルの加工が可能になると考えられている。

【0003】ArFエキシマレーザによる露光では、レジストの光吸収によるパターン形状の劣化やレジストの感度等が問題となる。このため、光吸収が少なくかつ高感度な化学増幅型レジストが開発され、実用化に向けて様々な検討がなされてきた。その中で、ポリメチルメタクリレート(PMMA)等の芳香環を含まない樹脂を基本骨格とする化学増幅型レジストが検討されてきた。しかしながら、これらの材料は芳香環を含まないため耐ドライエッチング耐性が十分ではない。そこで、樹脂にアダマンチル基等の耐エッチング性の高い官能基をエステル結合させることが提案された(特許2881969号)。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】しかし、我々が行った実験では、アダマンタン骨格等を有するレジストパターンを介してフッ素原子を有するガスを用いて下地基板をエッチングした場合、レジストの表面に荒れが生ずることがわかった。図1(a)は荒れの生じたレジストの表面の写真であり、その一辺は1.7 $\mu\text{m}$ に相当する。また、図1(b)はそのレジスト断面のSEM像である。尚、図1に示すレジストは、より具体的には、エステル部にアダマンタン骨格を有するアクリル酸エステルまたは $\alpha$ 置換アクリル酸エステルの重合体、或いはそれらのエステル類の共重合体を主成分とする化学増幅型フォトレジストである。

【0005】アダマンタン骨格等を有するレジストに荒れが生ずるのは、そのレジストのエッチングが進行するにつれてレジストのエッチングレートが局所的に大きくなることに起因するものである。エッチングレートが局所的に大きくなった部分では下地がエッチングされる可能性が大きくなり、高精細な微細パターンの形成が困難となる。

【0006】本発明の第1の目的はレジスト中にアダマンタン骨格等を有するレジストパターンを介してフッ素原子を有するガスを用いて下地基板をエッチングする工程においてレジストのエッチングレートが局所的に大きくなることを防止するパターン形成方法を提供することにある。また、本発明の第2の目的はそのようなパターン形成方法を用いた半導体装置の製造方法を提供することである。

## 【0007】

【課題を解決するための手段】フォトレジストの表面に

荒れが生ずる原因について検討を重ねた結果、フォトレジスト中にアダマンタン骨格等の嵩高い官能基を有する化学増幅型レジストを採用する場合は、フォトレジストのパターニング後にフォトレジスト内に存在する炭素と酸素との結合基、すなわち、 $C=O$ で示される基を除去することで、エッチング等に伴うレジスト表面の荒れを抑制できることがわかった。

【0008】(1)そこで、本発明に係る微細パターンの形成方法は、所望パターンにパターニングされたフォトレジストをマスクとして微細パターンを形成する方法であって、エステル部にアダマンタン骨格を有するアクリル酸エステルまたは $\alpha$ 置換アクリル酸エステルの重合体、あるいはそれらのエステル類の共重合体を主成分とする化学増幅型フォトレジストを下地基板上に形成する工程と、写真製版により、前記フォトレジストにマスクパターンを転写する工程と、前記フォトレジストに含まれる炭素と酸素の結合基の少なくとも一部を除去する工程と、を含むことを特徴とする。

【0009】本発明によれば、エッチング等の処理に先立って、レジストパターンに含まれる $C=O$ 基の含有量を減少させることができる。この場合、フォトレジスト内に局所的に大きなエッチングレートを示す部位が形成されることがなく、フォトレジストの表面に形成される荒れが抑制される。

【0010】(2)また、フォトレジストから前記結合基を除去する工程では、フォトレジストに含まれる結合基の70%以上が除去されることが望ましい。上記の条件が満たされる場合、エッチング等に伴ってフォトレジストの表面に生ずる荒れが十分に抑制される。

【0011】(3)また、フォトレジストから前記結合基を除去する工程は、フォトレジストに対して電子線を照射する工程を含むことが望ましい。フォトレジストに電子線が照射されると、フォトレジストから $C=O$ 基が除去されると共に、フォトレジストのエッチング耐性が向上する。

【0012】(4)また、前記電子線は、3kV以上の加速電圧で、かつ、 $500\mu C/cm^2$ 以上の照射量で前記フォトレジストに照射されることが望ましい。上記の条件が満たされる場合、エッチング等に伴うフォトレジストの荒れが十分に抑制されると共に、フォトレジストのエッチング耐性が十分に向上する。

【0013】

【発明の実施の形態】実施の形態1. 以下、図2および図3を参照してこの発明の実施の形態1について説明する。実施の形態1では、本発明に係る微細パターン形成

方法の実施例1～6、および、それらとの比較に用いる比較例1～4について説明する。

【0014】図2は、実施例1～6および比較例1～4におけるレジストパターンの形成方法を説明するための図である。図2において符号1はフォトレジストを、符号1aはパターニング後のフォトレジストを、符号1bは下地基板エッチング後のフォトレジストを、符号2は酸化シリコン( $SiO_2$ )膜を、符号3は窒化シリコン( $SiN$ )膜を、符号4はシリコン基板を、符号5および6は、フォトレジスト1の露光に用いられるマスクおよび露光光を示す。また、7はX線・紫外線・電子線等の化学活性線を示す。

【0015】実施例1～6および比較例1～4の微細パターン形成方法では、日本ASM社製の平行平板型プラズマCVD装置を用いて、図2(a)に示すように、基板4上に25nmの膜厚を有する窒化シリコン膜3、および800nmの膜厚を有する酸化シリコン膜2が順次形成される。次に、酸化シリコン膜2の上に回転塗布法によりフォトレジスト1が形成される。

【0016】フォトレジスト1の塗布工程では、先ず、酸化シリコン膜2が形成された後の基板が、ヘキサメチルジシラザン(HMDS)雰囲気中に90℃の加熱状態で60秒間曝露される。次に、メタクリル酸アダマンチルを含む住友化学工業社製ArFエキシマレーザリソグラフィ用レジスト(PAR-101)が500nmの厚さで塗布される。その後、ホットプレート上で基板が60秒間120℃に加熱される。その結果、図2(a)に示す状態が形成される。

【0017】次に、ISI社製プロトタイプArFエキシマレーザーステッパーにより、コンタクトホールパターンの露光が実行される(図2(b))。露光装置のNA(Numerical Aperture)は0.6、 $\sigma$ は0.7である。

【0018】その後、ホットプレート上にて60秒間基板が120℃に加熱され、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド(TMAH)水溶液等の有機アルカリ系水溶液を現像液としてパドル法で現像処理が実行される。その結果、150nm径のコンタクトホールパターンを有するフォトレジスト1aが形成される(図2(c))。

【0019】次に、エッチングの前処理として、基板全面に化学活性線7が照射される(図2(d))。表1に、比較例1～4および実施例1～6のそれぞれにおいて用いられる化学活性線7の線源の種類、その強度、および照射時における基板温度の設定を示す。

【0020】

【表1】

	エッチング前処理条件		C=O 結合含有量	d (nm)
	線源の種類および強度	基板温度 (℃)		
比較例 1	なし	—	1.00	204
比較例 2	電子線 [加速電圧 1.5kV、照射量 200 ( $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ )]	120	0.78	181
比較例 3	単色真空紫外光 [波長 177nm、照射量 150 ( $\text{mJ}/\text{cm}^2$ )]	40	0.55	119
比較例 4	水銀ランプ [照射量 1000 ( $\text{mJ}/\text{cm}^2$ )]	18	0.42	80
実施例 1	単色真空紫外光 [波長 193nm、照射量 3000 ( $\text{mJ}/\text{cm}^2$ )]	130	0.29	45
実施例 2	単色真空紫外光 [波長 13nm、照射量 2500 ( $\text{mJ}/\text{cm}^2$ )]	120	0.20	42
実施例 3	電子線 [加速電圧 3kV、照射量 3000 ( $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ )]	25	0.08	10
実施例 4	電子線 [加速電圧 3kV、照射量 2000 ( $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ )]	130	0.02	12
実施例 5	単色遠紫外光 [波長 248nm、照射量 2500 ( $\text{mJ}/\text{cm}^2$ )]	110	0.29	39
実施例 6	水銀ランプ [照射量 3000 ( $\text{mJ}/\text{cm}^2$ )]	160	0.19	42

【0021】上記の処理により得られたレジストパターン1aをマスクとして酸化シリコン膜2がエッチングされることによりパターン転写が行われる。上記のエッチングの過程でフォトレジスト1bの表面は所定量だけ除去される(図2(e))。本実施形態において、上記のエッチングは、東京エレクトロン社製の平行平板型プロトタイプエッチング装置を用いて、また、エッチングガス種として $\text{C}_4\text{F}_8$  (11sccm)/ $\text{O}_2$  (8sccm)/Ar (400sccm)混合ガスを用いて行われる。この際、エッチングチャンバー内の圧力は30mtorrに、上部電極のプラズマパワーは2000W (27MHz)に、下部電極のプラズマパワーは1200W (800kHz)に、またウェハ温度は-20℃にそれぞれ設定した。

【0022】このようにして得られたレジストパターン1bの断面を走査型電子線顕微鏡(日立製作所製S-5000)で観察した結果、実施例1～6の場合と、比較例1～4の場合とでレジストパターン1bの状態に明瞭な相違が見られた。図3(a)は比較例1～4の方法で加工された基板の断面図を、また、図3(b)は実施例1～6の方法で加工されたフォトレジスト1bの断面図を示す。これらの図に示されるように、実施例1～6の方法で形成されたフォトレジスト1bの表面の荒れは、比較例1～4の方法で形成されたフォトレジスト1bの表面の荒れに比して小さい。

【0023】次に、我々は図2(e)に示すように表面荒れを定義して、その定量化を行った。図2(e)に示すdは、未露光部分のレジスト残膜量ばらつきの3 $\sigma$ 値である。なお、残膜量のばらつきの測定には原子間力顕微鏡(AFM)を用いた。我々の実験よりdが50nm以下であれば、エッチングによって形成されるパターンの寸法精度が低下しないことがわかっている。

【0024】また、我々はFT-IR測定装置(堀場製作所製)を用いてフォトレジスト中に含まれるC=O結合の含有量も測定した。レジスト残膜量のばらつきを表すd、およびエッチング前処理工程の後にフォトレジスト1a中に含まれているC=O結合の含有量を表1に示す。また、表1に示すC=O結合の含有量は、エッチング前処理工程の

前にフォトレジスト1a中に含まれていたC=O結合を1として規格化した値である。

【0025】表1より明らかなように、レジスト残膜量のばらつきdは、フォトレジスト1aに含まれるC=O結合を、エッチングの前処理工程で70%以上除去することにより50nm以下に抑制することができる。

【0026】ところで、実施の形態1の方法では、フォトレジスト1を基板上に塗布する直前に、基板をHMDS雰囲気曝露して密着層を形成しているが、フォトレジスト1と下地との密着が十分である場合には、この密着層形成工程は省略してもよい。

【0027】また、実施の形態1の方法では、レジストパターンの露光工程でArFエキシマレーザを用いた縮小露光が行われるが、露光の手法はこれに限定されるものではなく他の方法を用いても良い。例えば、電子線露光、KrFエキシマレーザ密着露光あるいは縮小投影露光、F<sub>2</sub>エキシマレーザ密着露光あるいは縮小投影露光、紫外線を光源とするステップアンドスキャン反射型縮小投影露光、または軟X線等を用いることができる。

【0028】また、実施の形態1の方法では、露光装置のNAおよび $\sigma$ を、それぞれ0.6および0.7としているが、それらの値もこれに限定されるものではない。レジスト膜厚についても下地のエッチング工程終了後に十分な残膜量が確保されている限りは任意である。また、転写パターンはコンタクトホールに限らず、ラインパターンや溝パターン等でも良い。

【0029】また、実施の形態1では、エッチングされる下地膜が酸化シリコン膜2であるが、その下地膜は、窒化シリコン膜、窒化チタン膜、タングステン膜、シリコン酸化窒化膜、またはポリシリコン膜等であってもよい。

【0030】また、実施の形態1では、エッチングガスとして $\text{C}_4\text{F}_8$ /O<sub>2</sub>/Arの混合ガスが用いられているが、エッチングガスはこれに限定されるものではなく、CF<sub>4</sub>、CH<sub>2</sub>F<sub>2</sub>、C<sub>5</sub>F<sub>8</sub>等のようなフッ素原子を含むエッチングガスは何れも本実施形態の方法に使用することができる。その他、当業者にとって自明な範囲で種々

の変更、改良、組み合わせ等が可能である。

【0031】尚、半導体装置の製造の過程で、実施の形態1の方法を用いて、図2(c)に示すフォトレジスト1aの形成後に、そのレジストパターン1aを介して下地の酸化シリコン膜2、あるいは酸化シリコン膜2および窒化シリコン膜3の双方をエッチングすることによれば、半導体装置を構成する絶縁膜の微細パターンを形成することができる。

【0032】また、フォトレジスト1aの下地膜が導電膜である場合は、半導体装置の製造の過程で、実施の形態1の方法を用いて、そのレジストパターン1aを介して導電膜をエッチングすることで、半導体装置を構成する導電膜の微細パターンを形成することができる。以後、一連の製造工程を経て半導体装置が製造されるが、それらの工程については説明を省略する。

【0033】また、実施の形態1では、前処理の終了後にフォトレジスト1aをマスクとしてエッチングを行うことで微細パターンを形成することとしているが、本発明はこれに限定されるものではない。すなわち、前処理の終了したフォトレジスト1aは、半導体基板にイオンを注入する際のマスクとしても使用することができる。この場合、フォトレジスト1aの表面荒れが抑制されるため、例えばトランジスタのソースドレイン領域等のパターンを精度良く形成することが可能となる。

【0034】以上説明したように、実施の形態1の微細パターン形成方法によれば、フォトレジストにパターンを形成した後のエッチング前処理工程において、電子線・紫外線・X線等の化学活性線を基板の全面に照射することで、フォトレジスト中に含まれるC=O基の濃度を処理前よりも減少させることができる。このため、フォトレジストをマスクとしてその下地膜をエッチングする工程において、フォトレジストのエッチングレートが局所的に大きな値となるのを防ぐことができる。従って、実施の形態1の方法(実施例1～6の方法)によれば、微細で高精度な絶縁膜あるいは導電膜のパターンを形成することができ、さらに、そのような微細パターンを有する半導体装置などを製造することができる。

【0035】実施の形態2、以下、図2を参照してこの発明の実施の形態2について説明する。実施の形態2では、本発明に係る微細パターン形成方法の実施例7～9、それらを基礎とする変形例1～3、およびそれらとの比較に用いられる比較例5について説明する。

【0036】本発明の実施例7～9および変形例1～3の微細パターンの形成方法は、実施の形態1の場合と同様に図2(a)～図2(e)を用いて説明することができる。本実施の形態の微細パターン形成方法では、日本ASM社製の平行平板型プラズマCVD装置を用いて、図2(a)に示すように、基板4上に25nmの膜厚を有する窒化シリコン膜3、および800nmの膜厚を有する酸化シリコン膜2が順次形成される。次に、酸化シリコン膜2の上に回転塗布法によりフォトレジスト1が形成される。

【0037】フォトレジスト1の塗布工程では、まず、酸化シリコン膜2が形成された後の基板が、ヘキサメチルジシラザン(HMDS)雰囲気中に90℃の加熱状態で60秒間曝露される。次に、メタクリル酸アダマンチルを含むクラリアントジャパン社製ArFエキシマレーザーリソグラフィー用レジストが500nmの厚さで塗布される(以上の工程は実施の形態1の場合と同様)。本実施形態では、その後、ホットプレート上で基板が60秒間115℃に加熱される。その結果、図2(a)に示す状態が形成される。

【0038】次にニコン社製プロトタイプArFエキシマレーザーステッパー(NSR-S302A)によりコンタクトホールパターンの露光が実行される(図2(b))。露光装置のNAは0.6、 $\sigma$ は0.75である。

【0039】本実施形態では、その後、ホットプレート上にて60秒間、基板が110℃に加熱され、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド(TMAH)水溶液等の有機アルカリ系水溶液を現像液としてパドル法で現像処理が実行される。その結果、150nm径のコンタクトホールパターンを有するフォトレジスト1aが形成される(図2(c))。

【0040】次に、エッチングの前処理として、基板全面に化学活性線7が照射される(図2(d))。表2に、実施例7～9、変形例1～3、およびそれらとの比較の対象である比較例5のそれぞれにおいて用いられる化学活性線7の線源の種類、その強度、および照射時における基板温度の設定を示す。なお、化学活性線7の照射は、(株)日立製作所製の電子線直描装置(HL-800D)を用いて行った。

【0041】

【表2】

	エッチング前処理条件		C=O 結合含有量	d (nm)	エッチングレート (nm/秒)
	エッチング前処理時の 線源の種類および強度	基板温度 (℃)			
比較例5	なし	—	1.00	211	88
実施例7	水銀ランプ	25	0.28	36	92
実施例8	単色真空紫外光 [波長193nm、照射量2000( $\mu\text{J}/\text{cm}^2$ )]	120	0.18	35	76
実施例9	単色真空紫外光 [波長157nm、照射量1500( $\mu\text{J}/\text{cm}^2$ )]	40	0.25	31	81
変形例1	電子線 [加速電圧 3kV、照射量 1000( $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ )]	130	0.24	22	54
変形例2	電子線 [加速電圧 10kV、照射量 2000( $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ )]	120	0.14	21	49
変形例3	電子線 [加速電圧 4kV、照射量 3000( $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ )]	25	0.12	10	51

【0042】上記の処理により得られたレジストパターン1aをマスクとして酸化シリコン膜2がエッチングされることによりパターン転写が行われる。上記のエッチングの過程でフォトレジスト1bの表面は所定量だけ除去される(図2(e))。本実施形態において、上記のエッチングは、東京エレクトロン社製の平行平板型プロトタイプエッチング装置を用いて、また、エッチングガス種として $\text{C}_4\text{F}_8$  (11sccm)/ $\text{O}_2$  (6sccm)/Ar (350sccm)混合ガスを用いて行われる。この際、エッチングチャンバー内の圧力は25mtorrに、上部電極のプラズマパワーは2000W (27MHz)に、下部電極のプラズマパワーは1000W (800kHz)に、ウェハ温度は-20℃に、また、エッチングの処理時間は3分に、それぞれ設定した。

【0043】このようにして得られたレジストパターン1bの断面を走査型電子線顕微鏡で観察してエッチング処理後のレジスト残膜量を測定し、その観察結果に基づいて、フォトレジスト1aのエッチングレートを比較例5、実施例6～9、および変形例1～3のそれぞれについて計算した。その結果得られたエッチングレートと、エッチング前処理工程の後にフォトレジスト1a中に含まれているC=O結合の含有量(実施の形態1の場合と同様の手法で測定)とを表2に示す。

【0044】表2に示す結果より、フォトレジスト1aの膜厚のばらつき、すなわち、その表面の荒れを表すdは、比較例5を除くいずれの実施例および変形例においても、パターン精度に悪影響を与えることのない小さな値、具体的には50nm以下の値に抑制できることが判る。また、表2の結果によれば、エッチングの前処理工程において電子線を用いる変形例1～3では、その工程で単色真空紫外光を用いる実施例7～9に比べてフォトレジスト1aのエッチングレートが小さくなることが判る。

【0045】ところで、実施の形態2の方法では、フォトレジスト1を基板上に塗布する直前に、基板をHMDS雰囲気中に曝露して密着層を形成しているが、フォトレジス

ト1と下地との密着が十分である場合には、この密着層形成工程は省略してもよい。

【0046】また、実施の形態2の方法では、レジストパターンの露光工程でArFエキシマレーザを用いた縮小露光が行われるが、露光の手法はこれに限定されるものではなく他の方法を用いても良い。例えば、電子線露光、KrFエキシマレーザ密着露光あるいは縮小投影露光、 $\text{F}_2$ エキシマレーザ密着露光あるいは縮小投影露光、紫外線を光源とするステップアンドスキャン反射型縮小投影露光、または軟X線等を用いることができる。

【0047】また、実施の形態2の方法では、露光装置のNAおよび $\sigma$ を、それぞれ0.6および0.75としているが、それらの値もこれに限定されるものではない。レジスト膜厚についても下地のエッチング工程終了後に十分な残膜量が確保されている限り任意である。また、転写パターンはコンタクトホールに限らず、ラインパターンや溝パターンなどでも良い。

【0048】また、実施の形態2では、エッチングされる下地膜が酸化シリコン膜2であるが、その下地膜は、窒化シリコン膜、窒化チタン膜、タングステン膜、シリコン酸化窒化膜、またはポリシリコン膜等であってもよい。

【0049】また、実施の形態2では、エッチングガスとして $\text{C}_4\text{F}_8$ / $\text{O}_2$ /Arの混合ガスが用いられているが、エッチングガスはこれに限定されるものではなく、 $\text{CF}_4$ 、 $\text{CH}_2\text{F}_2$ 、 $\text{C}_5\text{F}_8$ 等のようなフッ素を含むエッチングガスは何れも本実施形態の方法に使用することができる。その他、当業者にとって自明な範囲で、種々の変更、改良、組み合わせ等が可能である。

【0050】尚、半導体装置の製造の過程で、実施の形態2の方法を用いて、図2(c)に示すフォトレジスト1aの形成後に、そのレジストパターン1aを介して下地の酸化シリコン膜2、あるいは酸化シリコン膜2および窒化シリコン膜3の双方をエッチングすることによれば、半導体装置を構成する絶縁膜の微細パターンを形成することができる。

【0051】また、フォトレジスト1aの下地膜が導電膜である場合は、半導体装置の製造の過程で、実施の形態2の方法を用いて、そのレジストパターン1aを介して導電膜をエッチングすることで、半導体装置を構成する導電膜の微細パターンを形成することができる。以後、一連の製造工程を経て半導体装置が製造されるが、それらの工程については説明を省略する。

【0052】また、実施の形態2では、前処理の終了後にフォトレジスト1aをマスクとしてエッチングを行うことで微細パターンを形成することとしているが、本発明はこれに限定されるものではない。すなわち、前処理の終了したフォトレジスト1aは、半導体基板にイオンを注入する際のマスクとしても使用することができる。この場合、フォトレジスト1aの表面荒れが抑制されるため、例えばトランジスタのソースドレイン領域等のパターンを精度良く形成することが可能となる。

【0053】以上説明したように、実施の形態2の微細パターン形成方法（実施例7～9および変形例1～3）によれば、フォトレジストにパターンを形成した後のエッチング前処理工程において、電子線等を基板の全面に照射することで、その処理の前にフォトレジスト中に含まれていたC=O基の70%以上除去することができる。このため、フォトレジストをマスクとしてその下地膜をエッチングする過程で、レジスト表面に大きな荒れが生ずるのを確実に防止することができる。

【0054】更に、実施の形態2の方法において、エッチングの前処理工程を電子線を用いて行うことによれば（変形例1～3）、フォトレジスト1aのエッチングレートを十分に小さくすること、すなわち、フォトレジスト1aのエッチングに対する耐性を高めることができる。このため、本実施形態の方法によれば、実施の形態1の場合に比してより精度良く微細なパターンを形成することができ、そのような微細パターンを有する半導体装置などを製造することができる。

【0055】実施の形態3。以下、図2を参照してこの発明の実施の形態3について説明する。実施の形態3では、本発明に係る微細パターン形成方法の実施例10～25、それらを基礎とする変形例4～12、およびそれらとの比較に用いられる比較例6について説明する。

【0056】本発明の実施例10～25および変形例4

～12の微細パターンの形成方法は、実施の形態1または2の場合と同様に図2(a)～図2(e)を用いて説明することができる。本実施の形態の微細パターン形成方法では、日本ASM社製の平行平板型プラズマCVD装置を用いて、図2(a)に示すように基板4上に55nmの膜厚を有する窒化シリコン膜3が形成された後、その上に1200nmの膜厚を有する酸化シリコン膜2が形成される。次に、酸化シリコン膜2の上に回転塗布法によりフォトレジスト1が形成される。

【0057】フォトレジスト1の塗布工程では、先ず、酸化シリコン膜2が形成された後の基板が、ヘキサメチルジシラザン(HMDS)雰囲気中に110℃の加熱状態で60秒間曝露される。次に、メタクリル酸アダマンチルを含む三菱レイヨン社製ArFエキシマレーザーリソグラフィ用レジスト(MRC1001)が600nmの厚さで塗布される。その後、ホットプレート上で基板が60秒間120℃に加熱される。その結果、図2(a)に示す状態が形成される。

【0058】次にキャノン社製ArFエキシマレーザー露光装置によりコンタクトホールパターンの露光が実行される（図2(b)）。露光装置のNAは0.6、 $\sigma$ は0.7である。

【0059】その後、ホットプレート上にて60秒間、基板が120℃に加熱され、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド(TMAH)水溶液等の有機アルカリ系水溶液を現像液としてパドル法で現像処理が実行される。その結果、150nm径のコンタクトホールパターンを有するフォトレジスト1aが形成される（図2(c)）。

【0060】次に、エッチングの前処理として、基板全面に化学活性線7が照射される（図2(d)）。表3に、実施例10～25、変形例4～12、およびそれらとの比較の対象である比較例6のそれぞれにおいて用いられる化学活性線7の線源の強度、および照射時における基板温度の設定を示す。なお、本実施形態において、化学活性線7の照射は、電子線を線源として、(株)日立製作所製の電子線直描装置(HL-800D)を用いて行った。

【0061】

【表3】



【表3】

	エッチング前処理条件		基板温度 (℃)	C=O 結合含有量	d (nm)	エッチングレート (nm/秒)
	電子線の加速電圧 [kV]	電子線照射量 ( $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ )				
比較例6	—	—	25	1.00	194	91
実施例10	1.0	100	25	0.28	46	81
実施例11	1.0	200	25	0.27	45	83
実施例12	1.0	500	25	0.25	41	81
実施例13	1.0	1000	25	0.23	39	84
実施例14	1.0	2000	25	0.14	32	79
実施例15	2.0	100	25	0.27	37	81
実施例16	2.0	200	25	0.24	29	79
実施例17	2.0	500	25	0.22	25	70
実施例18	2.0	1000	25	0.21	22	67
実施例19	2.0	2000	25	0.18	19	60
実施例20	3.0	100	25	0.24	25	81
実施例21	3.0	200	25	0.21	23	63
変形例4	3.0	500	25	0.19	20	51
変形例5	3.0	1000	25	0.15	18	50
変形例6	3.0	2000	25	0.14	14	51
実施例22	4.0	100	25	0.20	24	82
実施例23	4.0	200	25	0.18	23	70
変形例7	4.0	500	25	0.15	18	52
変形例8	4.0	1000	25	0.13	12	50
変形例9	4.0	2000	25	0.11	11	51
実施例24	5.0	100	25	0.15	19	72
実施例25	5.0	200	25	0.12	18	60
変形例10	5.0	500	25	0.10	11	51
変形例11	5.0	1000	25	0.07	9	52
変形例12	5.0	2000	25	0.04	8	51

【0062】上記の処理により得られたレジストパターン1aをマスクとして酸化シリコン膜2がエッチングされることによりパターン転写が行われる。上記のエッチングの過程でフォトレジスト1bの表面は所定量だけ除去される(図2(e))。本実施形態において、上記のエッチングは、ラムリサーチ社製TCPプラズマエッチング装置(TCP9400)を用いて、また、エッチングガス種として $\text{C}_2\text{F}_6$  (50sccm)/ $\text{O}_2$  (15sccm)/He (8sccm)混合ガスを用いて行われる。この際、エッチングチャンバー内の圧力は5mtorrに、上部電極のプラズマパワーは300Wに、下部電極のプラズマパワーは150Wに、ウェハ温度は20℃に、また、エッチングの処理時間は5分に、それぞれ設定した。

【0063】このようにして得られたレジストパターン1bについて、C=O結合含有量、膜厚ばらつきを表すd、およびエッチングレートを、実施の形態2の場合と同様の手法で測定した。比較例6、実施例10～25、および変形例4～12のそれぞれについて得られた結果を表3に示す。

【0064】表3の結果より、比較例6を除くいずれの実施例および変形例によっても、C=O結合含有量を減少させてフォトレジスト1aの表面の荒れをパターン精度に悪影響を与えることのない小さな値(50nm以下の値)に抑制できることが判る。また、表2の結果によれば、エッチングの前処理工程において、3kV以上の加速電圧と、500( $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ )以上の電子線照射量とを用いる変形例4～12では、3kV未満の加速電圧または500( $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ )未満の電子線照射量が用いられる実施

例10～25に比べてフォトレジスト1aのエッチングレートが小さくなることが判る。

【0065】ところで、実施の形態3の方法では、フォトレジスト1を基板上に塗布する直前に、基板をHMDS雰囲気曝露して密着層を形成しているが、フォトレジスト1と下地との密着が十分である場合には、この密着層形成工程は省略してもよい。

【0066】また、実施の形態3の方法では、レジストパターンの露光工程でArFエキシマレーザを用いた縮小露光が行われるが、露光の手法はこれに限定されるものではなく他の方法を用いても良い。例えば、電子線露光、KrFエキシマレーザ密着露光あるいは縮小投影露光、 $\text{F}_2$ エキシマレーザ密着露光あるいは縮小投影露光、紫外線を光源とするステップアンドスキャン反射型縮小投影露光、または軟X線等を用いることができる。

【0067】また、実施の形態3の方法では、露光装置のNAおよび $\sigma$ を、それぞれ0.6および0.7としているが、それらの値もこれに限定されるものではない。レジスト膜厚についても下地のエッチング工程終了後に十分な膜厚が確保されている限り任意である。また、転写パターンはコンタクトホールに限らず、ラインパターンや溝パターンなどでもよい。

【0068】また、実施の形態3では、エッチングされる下地膜が酸化シリコン膜2であるが、その下地膜は、窒化シリコン膜、窒化チタン膜、タングステン膜、シリコン酸化窒化膜、またはポリシリコン膜等であってもよい。

【0069】また、実施の形態3では、エッチングガス

として $C_2F_6/O_2/He$ の混合ガスが用いられているが、エッチングガスはこれに限定されるものではなく、 $CF_4$ 、 $CH_2F_2$ 、 $C_5F_8$ 等のような公知のエッチングガスは何れも本実施形態の方法に使用することができる。その他、当業者にとって自明な範囲で、種々の変更、改良、組み合わせ等が可能である。

【0070】尚、半導体装置の製造の過程で、実施の形態3の方法を用いて、図2(c)に示すフォトレジスト1aの形成後に、そのレジストパターン1aを介して下地の酸化シリコン膜2、あるいは酸化シリコン膜2および窒化シリコン膜3の双方をエッチングすることによれば、半導体装置を構成する絶縁膜の微細パターンを形成することができる。

【0071】また、フォトレジスト1aの下地膜が導電膜である場合は、半導体装置の製造の過程で、実施の形態3の方法を用いて、そのレジストパターン1aを介して導電膜をエッチングすることで、半導体装置を構成する導電膜の微細パターンを形成することができる。以後、一連の製造工程を経て半導体装置が製造されるが、それらの工程については説明を省略する。

【0072】また、実施の形態3では、前処理の終了後にフォトレジスト1aをマスクとしてエッチングを行うことで微細パターンを形成することとしているが、本発明はこれに限定されるものではない。すなわち、前処理の終了したフォトレジスト1aは、半導体基板にイオンを注入する際のマスクとしても使用することができる。この場合、フォトレジスト1aの表面荒れが抑制されるため、例えばトランジスタのソースドレイン領域等のパターンを精度良く形成することが可能となる。

【0073】以上説明したように、実施の形態3の微細パターン形成方法(実施例10~25および変形例4~12)によれば、フォトレジストにパターンを形成した後のエッチング前処理工程において、電子線を基板の全面に照射することで、その処理の前にフォトレジスト中に含まれていた $C=O$ 基の70%以上除去することができる。このため、フォトレジストをマスクとしてその下地膜をエッチングする過程でレジスト表面に大きな荒れが生ずるのを確実に防止することができる。

【0074】更に、実施の形態3の方法において、エッチングの前処理工程で3kV以上の加速電圧と500( $\mu C/cm^2$ )以上の電子線照射量とを用いることによれば(変形例4~12)、フォトレジスト1aのエッチングレートを十分に小さくすること、すなわち、フォトレジスト1aのエッチングに対する耐性を高めることができる。このため、本実施形態の方法によれば、実施の形態1の場合に比してより精度良く微細なパターンを形成することができ、そのような微細パターンを有する半導体装置などを製造することができる。

【0075】

【発明の効果】この発明は以上説明したように構成され

ているので、以下に示すような効果を奏する。請求項1記載の発明によれば、エステル部にアダマンタン骨格を有し、下地基板上にマスクとして形成されるフォトレジストの中から、エッチング等の処理に先立って、表面荒れの原因となる $C=O$ 基を除去することができる。 $C=O$ 基が除去されると、エッチング等の処理に伴うフォトレジストの表面荒れが抑制される。このため、本発明によれば、微細パターンを高精度に加工することが可能となる。

【0076】請求項2記載の発明によれば、フォトレジストに含まれる70%以上の $C=O$ 基が除去されるため、エッチング等に伴うフォトレジストの表面荒れが十分に抑制される。

【0077】請求項3または4記載の発明によれば、フォトレジストに電子線が照射されることにより、フォトレジストに、表面荒れを発生させ難い特性と共に、高いエッチング耐性が付与される。下地基板の微細パターンは、フォトレジストが高いエッチング耐性を示すほど精度良く形成することができる。このため、本発明によれば、微細パターンを高精度に形成することが可能となる。

【0078】請求項5記載の発明によれば、表面荒れを発生させ難い特性を有するフォトレジストをマスクとしてエッチングを行うことで、下地基板上に、精度良く微細パターンを形成することができる。

【0079】請求項6記載の発明によれば、表面荒れを発生させ難い特性を有するフォトレジストをマスクとしてエッチングを行うことで、半導体基板上に、半導体装置の構成要素となる微細パターンを精度良く形成することができる。

【0080】請求項7記載の発明によれば、表面荒れを発生させ難い特性を有するフォトレジストをマスクとして半導体基板にイオンを注入することにより、半導体基板上に、イオン注入により形成すべき微細パターンを高精度に形成することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 エステル部にアダマンタン骨格を有するフォトレジストを、従来の方でエッチングした場合に実現される状態を表す図である。

【図2】 本発明の実施の形態1乃至3の微細パターンの形成方法において実行される一連の処理を説明するための図である。

【図3】 本発明の実施の形態1乃至3の微細パターンの形成方法で処理されたフォトレジストの状態(図3(a))と、比較例の方法で処理されたフォトレジストの状態(図3(b))とを比較して表した図である。

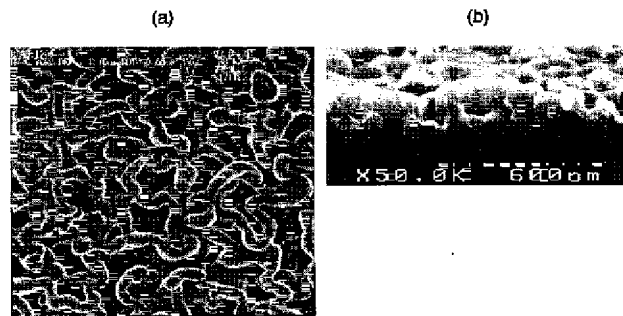
【符号の説明】

- 1、1a、1b フォトレジスト
- 2、2' 酸化シリコン膜
- 3 窒化シリコン膜

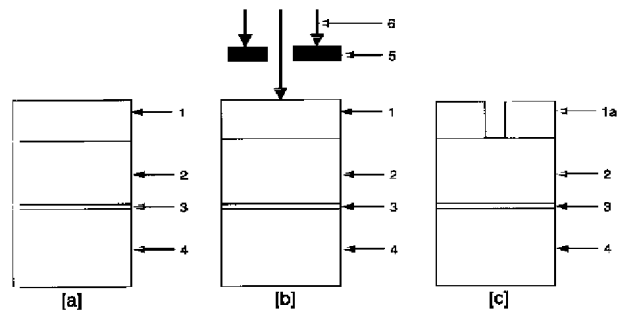
4 シリコン基板  
5 マスク

6 露光光  
7 化学活性線

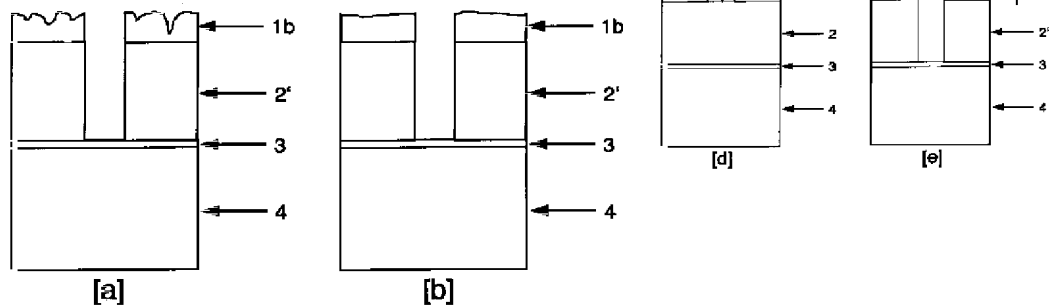
【図1】



【図2】



【図3】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.<sup>7</sup>

識別記号

F I  
H O 1 L 21/302

(参考)

J

Fターム(参考) 2H025 AA00 AB16 AC08 AD03 BE00  
BG00 CB52 FA03 FA06 FA12  
FA17 FA30 FA39 FA41  
2H096 AA25 BA20 CA01 EA05 GA08  
HA03 HA24 HA30 JA04  
5F004 AA16 BA04 BA20 BB01 BB02  
BB11 DA00 DA01 DA02 DA22  
DA23 DA26 DB03 DB07 EA23  
EB03 FA04 FA08  
5F046 AA07 AA09 BA04 CA04